

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): KATO, et al.
Serial No.: Not yet assigned
Filed: July 9, 2003
Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYALKYL-
SUBSTITUTED AROMATIC ALDEHYDE
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

July 9, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 203020/2002, filed July 11, 2002.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/alb
Attachment
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-203020

[ST.10/C]:

[JP 2002-203020]

出 願 人

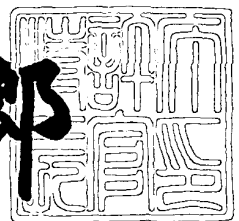
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 5月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3032950

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-026

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 47/52

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学
株式会社 水島工場内

 【氏名】 加藤 金司

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学
株式会社 水島工場内

 【氏名】 畠山 剛

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学
株式会社 水島工場内

 【氏名】 北村 光晴

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100117891

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアルキル置換芳香族アルデヒドの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ化水素および三フッ化ホウ素存在下に、炭素数 1～3 のアルキル基が 3～5 個置換しているポリアルキル置換芳香族化合物を一酸化炭素によりホルミル化して、ポリアルキル置換芳香族アルデヒドを製造する際に、原料のポリアルキル置換芳香族化合物 1 モルに対し、触媒及び溶媒としてフッ化水素を 2.5～5.0 モル、触媒として三フッ化ホウ素を 1.0～2.5 モルの割合で使用することを特徴とするポリアルキル置換芳香族アルデヒドの製造方法。

【請求項 2】 反応圧力が 1～3 MPa であり、かつ反応温度が -30℃～40℃であることを特徴とする、請求項 1 記載のポリアルキル置換芳香族アルデヒドの製造方法。

【請求項 3】 前記ポリアルキル置換芳香族化合物が 1, 3, 5-トリアルキル置換芳香族化合物である請求項 1 又は請求項 2 記載のポリアルキル置換芳香族アルデヒドの製造方法。

【請求項 4】 1, 3, 5-トリアルキル置換芳香族化合物がメシチレンである請求項 3 記載のポリアルキル置換芳香族アルデヒドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、医薬、農薬、香料原料中間体に有用な、炭素数 1～3 のアルキル基が 3 個以上置換しているポリアルキル置換芳香族アルデヒドの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

塩化水素-塩化アルミニウム等を触媒として使用する、アルキル基で置換された芳香族化合物の一酸化炭素によるホルミル化によるアルキル置換芳香族アルデヒドの製造は、ガッターマン・コッホ反応としてよく知られている。この場合、反応終了後に生成物と触媒を分離するために、通常、反応混合物を水で処理する

ので、触媒の再生が極めて困難である。また廃棄する場合にも加水分解により多量の廃棄物が発生し、処理コストが高むという課題がある。

【0003】

ガッターマン・コッホ反応の一変形として触媒としてフッ化水素および三フッ化ホウ素を用いることも米国特許2485237号公報、特公昭39-29760号公報、特開昭56-99433号公報などに開示されている。これらの反応においては、触媒としてフッ化水素および三フッ化ホウ素という蒸気圧の高い化合物を使用するため、反応生成物と触媒とを分離するのに必ずしも加水分解をする必要がなく、循環再使用が可能であり、工業的に非常に優れた芳香族アルデヒド製造法の一つとなりうる。

【0004】

触媒としてフッ化水素および三フッ化ホウ素を用いたアルキル置換芳香族のホルミル化では、主に置換アルキル基のパラ位がホルミル化され、パラアルキル芳香族アルデヒドが得られる。しかしながら、メシチレンやイソデュレンのように、ホルミル化されるべき位置に隣接した2つの位置双方にアルキル基が存在する場合には、他のパラアルキル芳香族アルデヒドに比べホルミル化反応が非常に遅くなる。例えば、石油学会誌（20巻、655～661頁（1977年））には、トルエンの場合には30気圧（2.9MPa）の一酸化炭素圧力下、20分の反応時間という、温和かつ短時間の反応で94%の収率が得られるのに対し、1, 3, 5-トリメチルベンゼン（メシチレン）では、200気圧（19.6MPa）の一酸化炭素圧力下、1.5時間の反応という、厳しい条件下で79%の収率しか得られないことが記載されている。

【0005】

また、米国特許2485237号公報には、メシチレン0.3モル、フッ化水素1.0モル、三フッ化ホウ素1.0モル、圧力100～730気圧（9.8～71.5MPa）の条件下、11分の反応時間でメシチレンの転化率82.3%であることが記載されている。この場合圧力範囲があまりにも広く、漠然としているが、かなりの高圧下の条件が必要であると推定される。

【0006】

このように、ホルミル化されるべき位置に隣接した2つの位置双方にアルキル基が存在する場合には、10 MP a 以上の極めて高い一酸化炭素圧及び／又は長時間の反応が必要になることから工業的に不利となる。特に、フッ化水素／三フッ化ホウ素触媒のような非常に強い腐食性環境下での10 MP a 以上の圧力条件の採用は、工業的上実用性が低い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポリアルキル置換芳香族化合物を温和な条件下で速やかにホルミル化反応を行わせ、対応するアルデヒドを工業的に有利な製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このようなポリアルキル置換芳香族化合物の場合にもホルミル化を速やかに行わせることを鋭意検討した結果、原料のポリアルキル置換芳香族化合物1モルに対し、フッ化水素を2.5～5.0モルのある特定範囲内に制限された量を使用することにより、ホルミル化されるべき位置に隣接した2つの位置双方にアルキル基が存在するポリアルキル置換芳香族化合物の場合にも、温和な反応条件下で固体の析出なしに十分なホルミル化反応速度が得られ、対応するポリアルキル置換芳香族アルデヒドを工業的に有利に得られることを見だし、本発明に到達した。

【0009】

即ち本発明は、触媒としてフッ化水素および三フッ化ホウ素を用いてポリアルキル置換芳香族アルデヒドを製造するに際し、原料のポリアルキル置換芳香族化合物1モルに対し、フッ化水素を2.5～5.0モル、かつ三フッ化ホウ素を1.0～2.5モルの割合で使用することを特徴とするポリアルキル置換芳香族アルデヒドの製造法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明で原料として用いられるポリアルキル置換芳香族化合物としては、芳香

環が炭素数1～3のアルキル基3～5個で置換されたポリアルキル置換芳香族化合物が挙げられ、特に1, 3, 5-トリアルキル置換芳香族化合物、1, 2, 3, 5-テトラアルキル置換芳香族化合物、1, 2, 4, 5-テトラアルキル置換芳香族化合物、および1, 2, 3, 4, 5-ペンタアルキル置換芳香族化合物が挙げられる。このような化合物としては、メシチレン、イソデュレン、デュレン、ペンタメチルベンゼン等のポリメチルベンゼン類、1-エチル-3, 5-ジメチルベンゼン、1, 3-ジエチル-5-メチルベンゼン、1-イソプロピル-3, 5-ジメチルベンゼン等のメチル基とメチル基以外のアルキル基を同時に含むアルキル置換芳香族化合物、および1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラエチルベンゼン等のメチル基以外のアルキル基のみからなるアルキル置換芳香族化合物等が例示される。

【0011】

本発明において、触媒及び溶媒としての機能を有するフッ化水素の使用量を制限することが特に重要であり、その使用量は、原料のアルキル置換芳香族化合物1モルに対して2.5～5.0モルの割合である。使用するフッ化水素の量が前記2.5モル未満の場合には、ホルミル化反応で生成したアルキル置換芳香族アルデヒド-HF-BF₃錯体がフッ化水素溶媒中から固体として析出してしまうため、操作が煩雑となり好ましくない。

【0012】

一方、原料のポリアルキル置換芳香族化合物1モルに対してフッ化水素を前記5モルを越える割合で使用すると、ホルミル化反応速度が極端に遅くなり、工業的に不利となる。また、回収すべきフッ化水素の量が増加することは、経済的にも不利である。

【0013】

一方、1, 3, 5-トリアルキル置換芳香族化合物、1, 2, 3, 5-テトラアルキル置換芳香族化合物、1, 2, 4, 5-テトラアルキル置換芳香族化合物、および1, 2, 3, 4, 5-ペンタアルキル置換芳香族化合物以外の芳香族化合物、例えばトルエン等の場合には、フッ化水素の使用量が多いほどホルミル化反応速度が早くなる。

【0014】

他のアルキル置換芳香族化合物の場合とは異なり、1, 3, 5-トリアルキル置換芳香族化合物、1, 2, 3, 5-テトラアルキル置換芳香族化合物、1, 2, 4, 5-テトラアルキル置換芳香族化合物、および1, 2, 3, 4, 5-ペンタアルキル置換芳香族化合物の場合にのみフッ化水素の使用量がホルミル化反応速度に影響を与える理由は、以下のように考えることができる。

【0015】

1, 3, 5-トリアルキル置換芳香族化合物、1, 2, 3, 5-テトラアルキル置換芳香族化合物、1, 2, 4, 5-テトラアルキル置換芳香族化合物、および1, 2, 3, 4, 5-ペンタアルキル置換芳香族化合物の場合、ホルミル化を受けるべき位置の両隣共にアルキル基が存在し、そのアルキル基による立体障害が大きい。

【0016】

触媒として使用しているフッ化水素および三フッ化ホウ素は、原料のアルキル置換芳香族化合物と1 : 1 : 1のモル比率で錯体を形成していると考えられている。また、原料のアルキル置換芳香族化合物より過剰に存在するフッ化水素はこのモル比1 : 1 : 1の錯体に溶媒和する形で錯形成に関与し、結果としてホルミル化を受けるべき位置の両隣に位置するアルキル基の立体障害を増幅し、ホルミル化反応速度を低下させていると考えられる。

【0017】

このことから、1, 3, 5-トリアルキル置換芳香族化合物、1, 2, 3, 5-テトラアルキル置換芳香族化合物、1, 2, 4, 5-テトラアルキル置換芳香族化合物、および1, 2, 3, 4, 5-ペンタアルキル置換芳香族化合物の場合には、過剰に存在するフッ化水素が少ない方がホルミル化を受けるべき位置の立体障害を緩和し、ホルミル化反応速度が早くなるものと考えられる。

【0018】

本発明においてフッ化水素とともに触媒として使用する三フッ化ホウ素の使用割合は、原料のアルキル置換芳香族化合物1.0モルに対して、1.0～2.5モルであり、好ましくは1.4～2.2モルである。三フッ化ホウ素の使用量が

前記 1. 0 モル未満の場合には、三フッ化ホウ素が生成したポリアルキル置換芳香族アルデヒドと強固な錯体を形成し、消費されてしまうため反応速度が低下し、好ましくない。また、前記 2. 5 モルを越える量使用しても反応速度の改善効果は大きくなく、逆に回収するべき三フッ化ホウ素の量が増加してしまうため、経済的に不利となる。

【0019】

一酸化炭素圧力としては、高圧の方がホルミル化反応速度の観点では有利であるが、高圧になるほど、装置の建設費が高くなり好ましくない。本発明においては、1～3 MPa の反応圧力で十分である。なお、反応温度としては -30℃～40℃ が好ましい。

【0020】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0021】

実施例 1

ナックドライブ式攪拌機と上部に 3 個の入口ノズル、底部に 1 個の出口ノズルを備え、ジャケットにより内部温度を制御できる 500 ミリリットル (ml) のオートクレーブをホルミル化反応器として使用した。

ジャケットに冷媒を流し、0℃以下に冷却したオートクレーブにフッ化水素 60 g (3.0 モル) およびメシチレン 120 g (1.0 モル) を仕込んだ。その後、攪拌させながら、反応液の温度が 20℃を超えないように調整しながら、三フッ化ホウ素 136 g (2.0 モル) を加えた。

三フッ化ホウ素を加えた後、オートクレーブ内の温度を 20℃に保ったまま一酸化炭素により 2 MPa まで昇圧した。温度 20℃、圧力 2 MPa を保ちながら 1 時間攪拌した後、氷水中に全量抜液した。抜液したものにヘプタンを加え、良く振り混ぜた後、油層を分液した。得られた油層部を水洗した後、ガスクロマトグラフィーにより分析したところ、表 1 に示すようにメシチレン転化率 57 モル%、メシチルアルデヒド選択率 98 モル%であった。

【0022】

実施例 2

フッ化水素の仕込量を 80 g (4.0 モル) に変えた以外は実施例 1 と同じ方法で反応と反応生成液の処理を行った。得られた油層部のガスクロマトグラフィー分析の結果、表 1 に示すようにメシチレン転化率が 48 モル%、メシチルアルデヒド選択率が 98 モル%であった。

【0023】

実施例 3

フッ化水素の仕込量を 100 g (5.0 モル) に変えた以外は実施例 1 と同じ方法で反応と反応生成液の処理を行った。得られた油層部のガスクロマトグラフィー分析の結果、表 1 に示すようにメシチレン転化率が 41 モル%、メシチルアルデヒド選択率が 98 モル%の結果であった。

【0024】

実施例 4

実施例 1 で用いたオートクレーブを -20°C に冷却し、その後フッ化水素 80 g (4.0 モル) およびプソイドクメン 120 g (1.0 モル) を仕込んだ。その後、液温が -20°C を超えないように調整しつつ、攪拌しながら三フッ化ホウ素 95 g (1.4 モル) を加えた。

三フッ化ホウ素を加えた後、オートクレーブ内の温度を -20°C に保ったまま一酸化炭素により 2 MPa まで昇圧した。温度 -20°C 、圧力 2 MPa を保ちながら 25 分攪拌した後、氷水中に全量抜液した。なお、この際抜き出しノズルの閉塞等は認められなかった。抜液したものにヘプタンを加え、良く振り混ぜた後、油層を分液した。得られた油層部を水洗した後、ガスクロマトグラフィーにより分析したところ、プソイドクメン転化率が 90 モル%、2, 4, 5-トリメチルベンズアルデヒド選択率が 99 モル%であった。

【0025】

比較例 1

メシチレンの仕込量を 60 g (0.5 モル) に、フッ化水素の仕込量を 100 g (5.0 モル) に、三フッ化ホウ素の仕込量を 68 g (1.0 モル) に変えた

以外は実施例 1 と同様の方法で反応と反応生成液の処理を行った。得られた油層部のガスクロマトグラフィー分析の結果、表 1 に示すようにメシチレン転化率が 30 モル%、メシチルアルデヒド選択率が 98 モル%であった。

【0026】

比較例 2

フッ化水素の仕込量を 40 g (2.0 モル) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で反応を行った。反応終了後抜液を試みたが、ノズルに赤色の固体が閉塞し、全量を抜液することができなかった。そのため、オートクレーブ内を落圧後、フッ化水素 40 g (2.0 モル) を再度仕込み、攪拌後、再度抜液を行った。抜液したものにヘプタンを加え、良く振り混ぜた後、油層を分液し、得られた油層部を水洗した後、ガスクロマトグラフィーにより分析したところ、表 1 に示すようにメシチレン転化率が 65 モル%、メシチルアルデヒド選択率が 98 モル%であった。なお、抜液時にノズルを閉塞させた赤色の固体は、ヘプタンを加えた後、水と良く振り混ぜることにより消失した。得られた油層を分析すると、メシチルアルデヒドが検出され、この固体はメシチルアルデヒド-HF-BF₃錯体と同定された。

【0027】

実施例および比較例 1 に示すように、ホルミル化されるべき位置に隣接した 2 つの位置双方にアルキル基が存在するメシチレンの場合には、フッ化水素の使用量が少ないほど同一時間での原料転化率が高くなる。

また、比較例 2 に示すように、本発明範囲よりもフッ化水素の使用量を下げると、原料転化率は高くなるが、生成アルデヒド-HF-BF₃錯体が固体として析出してしまう。

【0028】

【発明の効果】

以上の実施例、比較例から明らかなように、本発明により、フッ化水素の使用量をある特定範囲内に制限することにより、ホルミル化されるべき位置に隣接した 2 つの位置双方にアルキル基が存在するポリアルキル置換芳香族化合物のホルミル化反応速度を向上させることができ、温和な条件下で、固体の析出なしにポ

リアルキル置換芳香族アルデヒドを製造することができる。

【0029】

表 1

実施例・比較例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
原料 (モル比)					
H F / M E S	3. 0	4. 0	5. 0	1 0. 0	2. 0
B F ₃ / M E S	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
反応温度 (°C)	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0
反応圧力 (M P a)	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
M E S 転化率 (モル%)	5 7	4 8	4 1	3 0	6 5
固体析出有無	なし	なし	なし	なし	あり

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリアルキル置換芳香族化合物を温和な条件下で速やかにホルミル化反応を行わせ、対応するアルデヒドを工業的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 フッ化水素および三フッ化ホウ素存在下に、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基が 3 ～ 5 個置換しているポリアルキル置換芳香族化合物を一酸化炭素によりホルミル化して、ポリアルキル置換芳香族アルデヒドを製造する際に、原料のポリアルキル置換芳香族化合物 1 モルに対し、触媒及び溶媒としてフッ化水素を 2. 5 ～ 5. 0 モル、触媒として三フッ化ホウ素を 1. 0 ～ 2. 5 モルの割合でを使用することを特徴とするポリアルキル置換芳香族アルデヒドの製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-203020
受付番号	50201018495
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 7月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月11日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社